

[19] 中华人民共和国专利局



[12] 发明专利申请公开说明书

[11] CN 87 1 07410 A

[51] Int.Cl.<sup>4</sup>

C08L 23 / 02

C08L 331 / 08

C08K 13 / 02

[43] 公开日 1988 年 8 月 3 日

[21] 申请号 87 1 07410

[22] 申请日 87.12.30

[30] 优先权

[32] 86.12.31 [33] US [31] 947,997

[71] 申请人 BP 化学有限公司

地址 英国伦敦

[72] 发明人 阿少克·莫汉·阿杜尔  
戴维德·约瑟夫·安茨尼  
查里斯·达恩斯·施德

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利  
代理部  
代理人 樊卫民

[54] 发明名称 填充高弹体共混物

[57] 摘要

一种无卤素的热塑性高弹体组合物,该组合物包括:(A)一种阻燃的无卤素的无机填料;(B)至少两种高弹体,这些高弹体选自乙烯-丙烯共聚物 and 三元共聚物、聚酰胺、聚酯、聚异丁烯、聚氨酯、丙烯酸酯聚合物、天然橡胶、聚丁二烯、聚异戊二烯或含至少二种这类高弹体聚合链段的接枝共聚物或嵌段共聚物,组合物中,(A)的重量%至少为(A)和(B)总重量的50%。该组合物中宜含少量的抗氧化剂、脱模剂、碳黑和其它添加剂。

991 A 04308 / 31-140

CN 87 1 07410 A

## 权 利 要 求 书

---

1. 一种无卤素的热塑性高弹体组合物，该组合物包括：

(A) 一种阻燃的无卤素的无机填料；

(B) 至少两种高弹体，这些高弹体选自乙烯-丙烯共聚物和三元共聚物、聚酰胺、聚酯、聚异丁烯、聚氨酯、丙烯酸酯聚合物、天然橡胶、聚丁二烯、聚异戊二烯或含至少二种这类高弹体聚合物链段的接枝共聚物或嵌段共聚物，组合物中，(A) 的重量%至少为(A)和(B)总重量的50%。

2. 权利要求1所述的组合物，其中无机填料选自水合氧化镁、氢氧化铝、水合硅酸钙、粘土、滑石、碳酸盐、水合物、氧化物、其它硅酸盐、氮/磷组合物以及它们的混合物。

3. 权利要求1或2所述的组合物，其中无机填料占的比例为50至75%重量。

4. 权利要求1至3中任一项所述的组合物，其中除组分(A)和(B)外，该组合物还含用量不超过15%重量的添加剂。

5. 权利要求1至4中任一项所述的组合物，其中选择的两种高弹体的比例范围分别约为95:5至50:50(重量份)。

6. 权利要求1至5中任一项所述的组合物，其中该组合物含足量的硫化剂，在加工成最终形状后使该组合物转变成热固性物体。

7. 权利要求1至5中任一项所述的组合物，其中该组合物含一种弹性体的硫化剂，其用量为达到基本上完全硫化所需量的1至90%。

8. 权利要求1至7中任一项所述的组合物，其中无机填料是水

合氧化镁，二种高弹体是丙烯酸酯高弹体和乙烯-丙烯-二烯高弹体。

9. 权利要求1至7中任一项所述的组合物，其中无机填料是氢氧化铝( $\text{Al}(\text{OH})_3$ )，二种高弹体是：

(i) 丙烯酸酯高弹体和聚酯高弹体；

(ii) 乙烯-丙烯-二烯高弹体和聚酯高弹体，

(iii) 聚酯高弹体和聚酰胺高弹体，或

(iv) 聚酰胺高弹体和乙烯-丙烯-二烯高弹体。

10. 权利要求1至5中或7至8中任一项所述的组合物，其中的高弹体是部分交联的。

11. 权利要求1至10中任一项所述的通过模塑或挤出组合物所制成的物品。

12. 制备无卤素热塑性高弹体组合物的方法，该方法包括共混下列组分：

(A) 一种阻燃的无卤素的无机填料

(B) 至少二种高弹体，这些高弹体选自乙烯-丙烯共聚物 and 三元共聚体、聚酰胺、聚酯、聚异丁烯、聚氨酯、丙烯酸酯聚合物、天然橡胶、聚丁二烯、聚异戊二烯或含至少二种这类高弹体聚合物链段的接枝共聚物或嵌段共聚物，其中(A)的重量%至少为(A)和(B)总重量的50%。

13. 权利要求12所述的方法，其中填料和高弹体与一定量弹性体的硫化剂一起共混，所述硫化剂的量为基本完全硫化和动态部分交联该共混物所需量的1至90%。

14. 权利要求12所述的方法，其中热塑性高弹体组合物用高

能量的微波或紫外光射线辐照至少得到部分交联。

1 5. 权利要求 1 2 所述的方法，其中填料和高弹体与用量足以使组合物转化成热固性物体的硫化剂相混合，将组合物加工成最终形状，然后使组合物硫化以转化成热固性物体。

1 6. 按权利要求 1 4 或 1 5 所述的方法制备的热固性物体组合物。

1 7. 具有阻燃套管的电线或电缆，该套管是用含下列组合的混合物经挤出制成的覆盖层，组分包括：

( A ) 一种阻燃的无卤素的无机填料，

( B ) 至少二种高弹体，这些高弹体选自乙烯-丙烯共聚物 and 三元共聚物、聚酰胺、聚酯、聚异丁烯、聚氨酯、丙烯酸酯聚合物、天然橡胶、聚丁二烯、聚异戊二烯或含至少二种这类高弹体聚合物链段的接枝共聚物或嵌段共聚物，其中，组合物里 ( A ) 的重量百分率至少为 ( A ) 和 ( B ) 总重量的 5 0 %。

填充高弹体共混物

本发明涉及无卤素的填充高弹体共混组合物，该组合物是阻燃的并含一种无机填料，该填料的用量至少为填料和高弹体总重量的50%。

“高弹体”是一种橡胶状聚合物，该聚合物至少可伸长到原长度的2倍，当解除伸长作用力时，该聚合物可很快地缩回到接近它原来的长度。在未交联状态和室温下，用ASTMD638-72法测得高弹体的弹性模量约为10000psi(68.95MPa)或更低，伸长率通常大于200%。

“热塑性”材料是一种线型或支化聚合物，该聚合物可被反复软化，加热时可流动，冷却至室温时又回复到硬的状态。用ASTMD638-72法测得该聚合物的弹性模量通常大于10000psi(68.95MPa)。另外，当将热塑性材料加热至软化状态时，可将其模压或挤出成具有任何预定形状的制品。

“热固性”橡胶或硫化橡胶是一种交联聚合物，该聚合物在加热时不流动或软化。

术语“填料”用于各种添加剂，如有机或无机材料，这些材料可降低组合物的成本，并且还可提供附加的特性，如赋予耐火性或阻燃性，使组合物补强或其它此类改进。

热塑性高弹体(TPEs)是一类具有高弹体的性能，但又能象热塑性塑料那样加工的材料。TPEs通常可通过特殊的嵌段共聚或

接枝聚合或两种聚合物共混的方法制得。在各种情况下，热塑性高弹体至少含有两种链段，其中之一是热塑性的，而另一种是高弹性的。

嵌段共聚的TPE的例子在美国专利3,792,127中有所描述，该专利公开了苯乙烯和丁二烯的嵌段共聚反应。TPE由聚苯乙烯嵌段和聚丁二烯嵌段组成。聚苯乙烯本身是一种热塑性塑料，而聚丁二烯本身是一种高弹体。同样，TPEs可通过如Holden等人的美国专利3,265,765和Hartman等人所著的“将丁基接枝到聚乙烯上产生的热塑性高弹体(Butyl Grafted to Polyethylene Yields Thermoplastic Elastomer)”的文章(橡胶世界,第59至64页,1970年10月)所描述的接枝聚合方法来制得，上述文章公开了通过将高弹性链段聚异丁基接枝到热塑性材料聚乙烯上的方法制得的热塑性高弹体。

将一种热塑性塑料和一种高弹体共混以生产TPE的其它例子在Coran的美国专利4,130,535和美国专利3,806,558有所描述。

使用少量(少于约40%重量)的填料，如滑石、云母、二氧化钛、碳酸钙和氢氧化铝以降低产品的成本或增强产品的刚性的方法是众所周知的。例如，Shichman等人的美国专利3,965,055公开了由橡胶-树脂共混物(其中，树脂颗粒分散在橡胶中)制备的一种硫化橡胶。需要的话，还可将其它改性或配料成份(如碳黑、粘土、水合二氧化硅等)也掺合到这种橡胶和树脂中。不过，用这种组合物得到的硫化橡胶根据定义不是热塑性而是热固性的。

Coran等人的美国专利4,327,199公开的热塑性组合物是由同时掺合热塑性结晶聚酯获得的含中和酸的丙烯酸共聚物橡胶

组成。该组合物的性能可通过加入其它组份（如碳黑、二氧化硅、二氧化钛、颜料、粘土等）来得到改进。填料的用量通常可在每100份重量橡胶中约含15-80份重量填料范围内变化。因此，填料只是全部组合物中的一小部分（13-44%）。

某些填料，如三氧化锑和氯化物或溴化物可用于来赋予其它性能如耐火性，例如，Clarke的美国专利4,275,180公开了一种可交联的或交联的由高弹体与热塑性聚合物组成的共混物，高弹体和热塑性聚合物基本上都是不含卤素的物质。但Clarke的所有实施例不是包含氯化物就是包含溴化物。因此，整个组合物含有含卤素化合物，该含卤素的化合物经受高温和/或明火时会产生盐酸气体或其它有毒和有害的蒸汽。这些蒸汽使得这种组合物不宜应用于封闭空间如高层建筑和军用以及航空航天运载工具。再者，Clarke的共混物仅含少量的填料，通常不超过40%重量。

Pedlow的美国专利4,108,962公开了阻燃的外层绝缘胶带，该胶带用于覆盖聚烯烃绝缘材料。以树脂为主的这种绝缘胶带组合物可以是含卤素的热塑性塑料。

本发明涉及无卤素的热塑性高弹体组合物，该组合物包含：

（A）一种阻燃的无卤素无机填料和

（B）至少二种高弹体，这些高弹体选自高弹性乙烯-丙烯共聚物 and 三元共聚物、聚酰胺高弹体，高弹性聚酯、异丁烯聚合物，聚氨酯高弹体、丙烯酸高弹体、天然橡胶、聚丁二烯和聚异戊二烯，或一种接枝或嵌段共聚物，该共聚物含至少两种这类高弹体的聚合物链段，组合物，（A）的重量百分数至少为（A）和（B）总重量的50%。

该组合物中宜含少量的抗氧化剂、脱模剂、碳黑和其它添加剂，

累计量不超过全部组合物重量的 15 %。

该组合物可通过动态硫化热塑性高弹体所用的常规方法进行部分交联。该组合物也可在模压或挤出成最终形状后通过已知的方法进行充分或完全交联。

根据本发明的优选具体实施方案,无卤素的热塑性高弹体组合物含至少两种高弹体作为其含量较少的组份,其累计用量低于全部组合物重量的 50 %,一种阻燃的无卤素的无机填料作为其主要成份,组合物还含有一种固化剂。注意,该组合物不包含常规的热塑性聚合物如聚丙烯或聚苯乙烯,这是重要的。但该组合物具有下列特性:

1. 烟尘少且仅含少量有害气体;
2. 阻燃性;
3. 类似热塑性塑料的可加工性;
4. 特殊的机械性能。

在组合物中作为主要组份的无卤素无机填料包括水合氧化镁、氢氧化铝、水合硅酸钙、粘土、滑石、碳酸盐、水合物、氧化物、其它硅酸盐、释放出无害气体和/或少量烟尘的含氮/磷的添加剂以及

“Rubber World Magazine Blue Book” (Lippincott and Peto 1984) 中第 253 - 263 页所列的其它合适的填料,这里作为参考且并入本发明。

在组合物中使用一种或多种填料以提供各项特殊应用所需的综合性能。

当用氢氧化铝 ( $Al(OH)_3$ ) 水合氧化镁作填料时,本发明的热塑性高弹体组合物具有高的限氧指数 (LOI),且燃烧时基本上看不到烟尘。产生的烟尘少且阻燃这两者相结合对许多应用如建筑物和



军用运载工具所用的具有烟尘低和阻燃性的绝缘电缆套管是十分需要的。

氮/磷添加剂如 Great Lakes 化学公司出售的 Char-Guard 329, 将它放入火焰里, 在凝聚相中生成起保护作用的膨胀状焦碳 (Char-Guard 是登记注册商标)。这种焦碳对长期或反复暴露在着火场合的情况提供了极好的保护作用, 且基本上解决了经常遇到的滴漏问题。总含量低的氮/磷添加剂在燃烧试验期间不但对材料提供了极好的保护作用, 同时保持其机械性能和电性能优良。

Char-Guard 329 在加工条件下是稳定的, 不会从聚合物中分离出来而且构成的聚合物体系比重很低。

本发明所用的优选高弹体包括弹性乙烯-丙烯共聚物和三聚物、聚酰胺高弹体、弹性聚酯、异丁烯聚合物、聚氨酯高弹体、丙烯酸高弹体、天然橡胶、聚丁二烯、聚异戊二烯和其它高弹体 (有时称为橡胶), 这些高弹体满足下列附加要求:

1. 在未交联状态下按照 ASTM D638-72 法测量在室温下的弹性模量为 10000 psi (68.94 MPa) 或更低些;
2. 卤素的含量低于 0.01% 重量;
3. 加热时放出的有毒气体如氰化氢或一氧化碳不高于 0.1% 重量。

虽然建议使用两种或更多种高弹体以得到适合最终使用的组合性能, 但在某些情况下, 借助一种由两种聚合物高弹体链段构成的嵌段共聚物或接枝共聚物高弹体可提供所需的操作特性。这种高弹体的例子有用聚丁二烯接枝的聚酯高弹体。

两种高弹体的相对比例在较宽的范围内变化以获得所需的机械性能和可拉伸性，拉伸展性是热塑性能的定性量度。每种高弹体组合的优选比例取决于这些技术条件，如两种高弹体的“未硫化强度 (green strength)”、两种高弹体的抗张模量的比率、两种高弹体的溶度参数和硫化或交联的程度。

选择的高弹体的比例可分别在约 95 : 5 至 30 : 70 (重量比) 范围内变化，而优选的比例可分别约在 95 : 5 至 50 : 50 (重量比) 范围内变化。

在填充高弹体共混组合物中填料 (如粘土、云母或氢氧化铝) 的重量比可在约 50 至 90 % 范围，以约 50 至 75 % 为佳。在某些情况下，含二种或更多种填料可能是有利的，其中有些填料可赋予烟尘少的特性和其它性能。

填充的高弹体组合物进行部分或完全交联所用的硫化体系可包括有机过氧化物、硫、烷基金属化合物、环氧化物、胺、叠氮化物、酚醛树脂硫化剂、金属氧化物、醌衍生物等。

所用的特殊种类的硫化剂决取于聚合物中特定硫化部位和成品所需的性能。具体的例子在 Breslow 的美国专利 3, 284, 421 和 Breslow 等人的美国专利 3, 297, 674 中所介绍。其它适合的硫化剂在 “Encyclopedia of Chemical Technology” 第 17 卷 (Interscience 1968 出版, 第二版), F. R. Eirich 主编的 “Science and Technology of Rubber” (Academic 出版社出版 1978) 第 7 章的第 291 - 335 页, Maurice Morton 主编的 “Rubber Technology” (Van Nostrand Reinhold, 1973 年第二版) 第 2 章的第 19 至

50页, "Organic Peroxides" (Daniel Severn, Wiley Interscience, 1970) 第一卷和Fischer 的美国重新发行专利31,518第3栏的第26行至第4栏的第35行中描述, 这些公开文献在这里作为参考且并入本发明。

弹性体硫化剂的用量通常取决于高弹体组合物中所需的热塑性程度。要获得部分硫化, 硫化剂的用量为达到基本上完全硫化或交联所需用量的约1至90%, 约5-75%较好, 约10-40%更好, 弹性体硫化剂的精确用量由配制者考虑到诸如生产高弹体的最终方法和其最终使用所需的综合性能这些因素决定。

在使用限定量的硫化剂或固化剂时, 要选择好含硫化剂、填料和高弹体的共混物的混合温度, 任何用量的硫化剂, 在反应期间基本上消耗完。

通常认为这样一种填料、高弹体组合物里的硫化剂是适量的, 该组合物在高温下具有所希望的抗形变改进程度, 且仍象热塑性塑料那样可加工。

根据实际经验, 以至少95%的硫化剂在0.5分钟内分解产生游离基的温度作为硫化剂的有效活化温度。优先选择活化温度高于填充的高弹体组合物软化点的硫化剂。

也可使用活化温度等于或低于填充的组合物软化点的硫化剂。活化温度通常要高于240°F (116°C), 约300°F (149°C) 较适宜。

最高活化温度通常不高于450°F (232°C), 不高于400°F (204°C) 较适宜。常用的过氧化物硫化剂, 如2,5-双(叔丁基过氧)-2,5-二甲基己烷(过氧化物I)和过氧化

二枯基(过氧化物 I I)的数据在下面表中给出。

温 度	° F (° C)	甲苯中的半衰期	
		过氧化物 I	过氧化物 II
240	(116)	21 小时	10.2 小时
270	(132)	2 小时	1.75 小时
335	(168)	5 分钟(计算)	3 分钟(计算)
360	(182)	47 秒	22 秒
390	(199)	7.2 秒	3.6 秒

与上面表中所列的数据相比,在 360° F (182°C), 约 95% 的过氧化物 I 和过氧化物 II 达到分解所需的时间分别约为 4 分钟和 1.5 分钟。

动态部分交联处理应基本上耗尽硫化剂的效能,以致于随后几乎不会进一步硫化。在动态部分硫化步骤结束时,还希望往混合物中加入少量的游离基捕集剂(如稳定剂或抗氧化剂)以进一步确保任何残留的交联硫化剂的作用终止。

这类稳定剂可在素炼的大约最后一会儿加入和混合。动态部分硫化材料可经过开炼机经受一次或多次“精炼”,稳定剂或抗氧化剂可在精炼过程中或恰好精炼之前加入。

充分的硫化将改变组合物的特性,使其性能变成非热塑性,即热固性,这是本发明的额外内容。在这种情况下,将热塑性组合物模压或挤出成最终形状和式样,然后硫化剂起活化作用使其转变成热固性物体。

弹性体硫化剂可单独或与助剂如促进剂、活化剂、稳定剂、游离基捕集剂、增链剂和抗氧化剂一起使用。

这些助剂的例子包括3-羟基丁醛- $\alpha$ -萘胺, 2, 2, 4-三甲基-1, 2-二氢喹啉、二苯胺丙酮缩合物、辛基化二苯胺、N-苯基-N'-环己基-对-苯二胺、2, 6-二叔丁基-4-甲基苯酚、苯乙烯-间苯二酚树脂、间-甲酚单硫化物、二-对甲酚-2-丙烷、2, 5-二叔戊基-氢醌、二月桂基-3, 3'-巯基二丙酸酯和类似的二烷基巯基二丙酸酯。着色剂如碳黑也可使用。

其它适合的添加剂列在“Rubber: Natural and Synthetic”, Stern, (Palmerton Publishing Company, New York, 1967), 具体在244-256页; 和“Chemistry and Technology of Rubber”, Davis and Blake (Reinhold, New York, 1937)中。

填充的高弹体共混物的部分硫化是通过将该共混物与用量不足以基本上交联硫化的硫化剂或交联剂相接触的方法来完成的。

除了确保弹性体硫化剂或交联剂的量少于完全硫化或交联所需的量外, 还要仔细控制某些参数如硫化温度和硫化时间, 以确保共混物中的硫化剂充分活化。也可使用多种硫化剂。填充的弹性共混物的硫化温度的变化范围约为160至400°F (71至204°C), 较好的为220至400°F (104至204°C), 最好为320至400°F (160至204°C)。硫化温度受共混物中所用的具体高弹体的稳定性限制。例如, 丙烯酸高弹体与聚酯高弹体的填充共混物不能在温度高于约400°F (204°C)或低于约320°F (160°C)下加工。在温度高于400°F (204°C)下, 丙烯

酸酯降解并放出分解气体，在温度低于约  $320^{\circ}\text{F}$  ( $160^{\circ}\text{C}$ ) 下，用于温度接近聚酯高弹体的熔点，因此不能加工。

硫化时间一般取决于硫化体系和所用的温度，可在 1 至 30 分钟范围变化，以 3 至 20 分钟内变化为佳，不用说，动态部分硫化所需的时间也随某些参数如共混物中所用的具体共聚物、硫化剂的种类和用量以及进行部分硫化的温度而异。

为了获得最佳的动态部分硫化，可将填料、高弹体和硫化体系在一台开炼机或封闭式混合机如 Banbury 混合机，或挤出-混合机或传送混合机中相接触。

进行共混的一种方便方法是预先混合各组分，然后用加热的挤出机挤出共混的组合物。其它混合装置，如 Brabender 混合机、Banbury 混合机，辊式捏炼机等也可用于该加工中。因为硫化剂在高温下进行某些交联，因此没有必要在封闭容器中进行该反应。一种常规的单螺杆或多螺杆挤出机可完成共混，而不需要使用辅助装置，因此这是最理想的反应容器，其它合适的装置包括 Gelmat 混合机、捏和-挤出机，连续和间歇混合机。

如果需要，也可任意加入少量单体，通过形成一些接枝或共接枝聚合物来增加硫化程度。在任何情况下，不论采用什么装置，可用任何方法或设备回收共混的产品，这些方法或设备可分离或利用这种“填充的高弹体共混物”，回收的组合物可以是沉积的绒毛状物、颗粒、粉末等形式以及进一步共混的颗粒、粉末等形式，或者是直接由得到的填充高弹体共混物制成成形制品的形式。

填充高弹体共混物的可加工性可根据不同的应用通过检验试验样品来评价，试验样品检验其表面加工平滑程度，以基本上无明显的缺

陷为标准。非热塑性材料表面粗糙不平整、轮廓不分明。虽然这些标准是定性的，但本领域熟练技术人员通过外观检验和触摸可容易地从不满意的产品中查出满意的产品。

本发明共混物的可加工性可通过使共混物样品经受如挤出、注射或压模这样的成形操作来评价。

挤出成形方法，选用于生产的无间断的物品，如软管、窗户密封条，电线包皮，平板片等，挤出制品的表面平滑度合格是重要的。可挤出性可根据 ASTM D 2230 来评价。

为了使注射成型令人满意，填充的高弹体共混物必须在模具中形成强度统一的均匀制品。该弹性共混物的流动粘度特性应确保在操作条件下能将它正确地注入模具中。

由本发明的热塑性共混物制得的成形物品的弹性性质可通过按 ASTM D - 412 测量的断裂时的低伸长率永久变形来验证。

本发明的共混物的热塑性性质可由它们的重复可加工性来验证，特别是可用重新挤出后保持所需的特性来验证。

在本发明的共混物的加工中，加入脱模剂或润滑剂可能是有利的，从改进该共混组合物的挤出质量的角度来看尤为有益。在橡胶或塑料加工中常用的任何已知的润滑剂可用于该目的，在填充的共混物中每 100 份重量的高弹体其用量一般约为 0.2 至 3 份重量，又以约为 0.5 至 1 份重量为佳。

另外，所有的共混物宜含稳定剂体系。稳定剂体系的用量范围可为热塑性组合物的约 0.5 至 5 份重量，较好的为 1 至 3 份重量。稳定剂体系中各稳定剂的类型和用量取决于具体的高弹体和填充共混物的最终用途。

例如在一种由水合氧化镁、丙烯酸高弹体和乙烯-丙烯-二烯高弹体组成的典型共混物中，使用一种稳定剂体系，该体系含0.2%受阻酚抗氧剂（如American Cyanamid生产的Cyanox 1790）0.2%硬脂酸钙和0.2%亚磷酸盐辅助抗氧化剂（如Ciba Geigy生产的Irgaphos 168）。如果最终应用场合还包括室外曝晒，可使用紫外光稳定剂，例如0.3%如American Hoechst生产的Hostavin N 20这样的受阻胺。所有的这些重量百分率均以高弹体的重量为基准。

在另一种由水合氧化铝、丙烯酸高弹体和聚酯高弹体组成的典型共混物中，发现使用三种成分的稳定剂体系特别适合于获得所需的产品。该稳定剂体系中的第一种组分包含一种高分子量的多官能团空间位阻酚，如，四〔亚甲基3-(3', 5'-二-叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸酯〕甲烷，简称为“四甲烷”，可从Ciba Geigy公司购到，登记注册商标为Irganox 1010。这种高分子量多官能团空间位阻酚起抗氧剂和热稳定剂作用。

该稳定剂体系中的第二种组分是巯基二丙酸的烷基酯，如巯基二丙酸二月桂酯（“DLTDP”），该组分起助抗氧剂作用。

该稳定剂体系中的第三种组分是取代的苯并三唑，该组分在稳定剂体系中的作用是使弹性共混物抗紫外辐射。

Uniroyal公司生产的Naugard 455也可替代用作稳定剂体系中的一部分。这些稳定剂体系仅用来举例说明，并不是局限于此。事实上，聚合物稳定技术领域内的熟练技术人员共知的任何适宜的稳定剂体系都可使用。

本发明的弹性共混物可按一步操作或多步操作的方法来生产。



在一步操作法中，将填料、高弹体和硫化剂以要求的比例加入合适的混合机中，如 Banbury 封闭式混合机、传送型挤出-混合机、挤出机或任何在要求的温度下能有效地捏和共混物的设备。可预热共混装置以减少到达加工温度范围所需的时间。

然后使共混物保持在加工温度，同时继续混合一段时间以确保共混物进行有效的部分硫化。

在操作过程中，接着使稳定剂体系与共混物接触，并继续操作一小段时间，通常约 1 分钟或更长些，以使稳定剂完全混入共混物中并达到使任何残留的硫化剂去活的目的。

在多步操作方法中，将选择的高弹体和硫化剂加入进行部分硫化的适宜设备中，然后使部分硫化的高弹体与其它选择的高弹体、填料和其它需要的组分共混。

如前面所述，该聚合物组合物是无卤素的，因此，减少了放出  $\text{HCl}$ 、 $\text{HBr}$  或其它有毒气体的可能性。另外，本发明的共混物可含有其它添加剂，如稳定剂、抗氧剂、游离基捕集剂、紫外光稳定剂、抗水解稳定剂，酸性中和剂、着色剂和颜料，其用量不超过 15% 为宜，不超过 10% 更好。

本发明的组合物进行交联的另一种方法是用高能，微波或紫外辐射。达到完全硫化所需的辐射剂量的范围可在 2 至 100 毫拉德或更高，以 4 至 60 毫拉德更为可取。就部分交联而言，0.5 至 10 毫拉德剂量是有效的，这取决于共混物中的具体高弹体。

在某些情况下，可能需要往可交联的聚合物组合物中加入一种活性助剂以促进交联反应。这类活性助剂通常含多个不饱和基团如链烯

基或丙烯酸酯。它们作用的方式还不清楚，但认为它们与在聚合物主链上形成的初始游离基反应生成了更稳定的游离基，这使得由发生偶合反应形成交联比由断链反应形成交联更容易进行。

活性助剂的例子有 N, N' - 间(亚苯基)二马来酰亚胺、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、四烯丙基氧乙烷、氰尿酸三烯丙酯、异氰尿酸三烯丙酯、丙烯酸四亚甲酯或聚环氧乙烷二醇二甲基丙烯酸酯。每 100 份高弹体组合物中活性助剂的用量至多宜为 5 份(重量)，较好的为 1 至 3 份(重量)。

本发明的填充高弹体共混物可应用于许多场合，优选的组合物可应用于抗烃流体和热老化的特殊场合。因此，该组合物可用作电线和电缆的管线材料和导线材料，尤其可用于汽车、军事和航空和航天应用，以及升降机机身、船只和航天器、高层建筑和其它着火时可能产生危险的有毒烟尘的封闭空间内部的镶板和板材。

本发明的共混合物具有下列独特的综合特性：

1. 当放置在火焰中时，仅放出少量的有害气体，且几乎看不到烟尘；
2. 阻燃；
3. 即使组合物含填料和高弹体仍具有像热塑性塑料一样的可加工性，且可不含常规的热塑性塑料(如聚乙烯、聚丙烯和聚苯乙烯)。
4. 突出的机械性能，尤其是抗张性能和撕裂性能。

在下列用于说明本发明的非限制性实施例中，除非另外说明，所有的百分率均以高弹体和填料的重量为 100% 计。其它添加剂，如硫化剂、脱模剂、碳黑、稳定剂、抗氧剂等以填充的高弹体共混物的重量为基准来表示。

下列实施例的目的在于展示配方，即配方是热塑性的，也就是说可模压和挤出成高质量的绝缘带、装饰用板、板条，电线和其它制品，同时可达到大部分（即使不是全部）下列性能的最低值：

性能	测 试	数 值
1. 抗张强度	ASTM D-412	>1000 psi (6.89 MPa)
2. 断裂伸长率	ASTM D-412	>130%
3. 抗撕裂强度	ASTM D-470	>30 lbs/in (52 N/cm)
4. 硬度 (邵氏 A)	ASTM D-2240	>75A
5. 限氧指数	ASTM D-2863	>30%
6. 烟尘试验	ASTM D-2863	几乎无烟尘
7. 烟尘气体分析	*	有害气体浓度低
8. 共混物总配方 中卤素含量	计算	<0.1%
9. 采用压模法的 可模塑性	肉眼观察	表面质量好
10. 采用实验室 挤出机时的 可挤出性	肉眼观察	可挤出性好
11. 烟尘产生试验 - 烟尘产生时的平 均烟尘光密度	ASTM E662-83	<1.60

\* 第7号试验（烟尘气体分析）采用 Draeger 比色剂管进行。

所有的有害气体 ( H C N 、 N O <sub>x</sub> 、 S O <sub>2</sub> 、 H <sub>2</sub> S 、 H C l 、 H B r 、 H F 和所有的烃类 ) 在燃烧状态应不超过 1 0 0 p p m , 在非燃烧状态应不超过 3 0 p p m 。就一氧化碳而言, 所用的标准是在燃烧状态最大值为 1 0 0 0 p p m , 非燃烧状态最大值为 3 0 0 p p m 。

### 实施例 1 ( 对比实施例 )

根据 c l a r k e 的美国专利 4 , 2 7 5 , 1 8 0 , 使用下列组成和该专利第 7 栏所述的步骤共混组合物,

组 成	重量份数	重量% *
乙烯-丙烯酸甲酯高弹体	1 2 3	5 7 . 7 5
碳 黑	2 1	-
三氧化铋	1 5	7 . 0 4
Dechlorane Plus 25 ( 氯化阻燃剂 )	1 5	7 . 0 4
十八烷基胺 ( 与 Crodamine IHT 相同的脱模剂	3	-
氰尿酸三烯丙酯	4	-
嵌段共聚酯	6 0	2 8 . 1 7
总计	2 4 1	1 0 0 . 0 0

\* 重量% 不包括硫化剂、碳黑、稳定剂和脱模剂。

制备完毕后, 挤出组合物, 然后用 1 2 毫拉德的剂量辐照, 接着进行机械性能测试和烟尘分析, 获得如下结果:

卤素含量:	5.16%
抗张强度	1798 psi (12.4MPa)
断裂伸长率:	500%
抗撕裂强度	50.3 lb/in (88.1 N/cm)
硬度 (邵氏 A):	72A
限氧指数	22%

烟尘气体分析 (ppm值)	气体	燃烧	非燃烧
	H C N	26.0	14.8
	N O <sub>x</sub>	41.2	8.0
	S O <sub>2</sub>	25.0	1.3
	H <sub>2</sub> S	0.8	0.2
	H C l	31.2	20.3
	H B r	-	-
	H F	6.0	0.1
有害气体		130.0	44.7
	C O	1068.0	719.0

烟尘产生试验:	燃烧	227
	非燃烧	281
	平均	254

由于该配方的填料含量低(14%)、卤素含量高(5.16%)、限氧指数低(22%)且燃烧时产生的有害气体量高,所以该实施例的配方不在本发明范围内。

## 实施例 2 (对比实施例)

采用美国专利 4, 275, 180 实施例 3 所列的配方和步骤, 在实验室 Banbury 封闭式混合机中制备组合物。

组成	重量份数	重量% *
实施例 1 所用的乙烯 丙烯酸酯高弹体	30	31.9
碳黑	2	—
三氧化铋	6	6.4
十溴二苯醚	12	12.8
十八烷基胺 (与 Crodamine IHT 相同)	0.375	—
氰尿酸三烯丙酯	1	—
Irganox 100	0.375	—
碳酸钙	16	17.0
上述专利实施例 3 所用的 Hytrel 热塑性高弹体	30	31.9
稳定剂	2.25	

\* 重量% 不包含硫化剂、碳黑、稳定剂和脱模剂。

在橡胶开炼机中进行混合, 用压制成型制成镶板并以 12 毫拉德的剂量辐射。获得下列结果。

卤素含量 10.25%

抗张强度: 1658 psi (11.4MPa)  
 断裂伸长率: 5.75%  
 抗撕裂强度: 52.0 lb/in(91.1N/cm)  
 邵氏硬度: 84 A  
 限氧指数: 21%

烟尘气体分析: (ppm值)	气体	燃烧	非燃烧
	H C N	8.5	12.0
	N O x	35	8.0
	S O <sub>2</sub>	0.0	0.0
	H <sub>2</sub> S	0.6	0.0
	烃类	95.0	125.0
	H C l	2.5	5.7
	H B r	88.5	35.0
	H F	1.7	0.2
	有害气体总量	231.8	185.9
	CO	871.0	444.0

烟尘产生试验:	燃烧	147
	非燃烧	167
	平均	157

由于该配方的填料含量低(36.2%)、卤素含量高(10.25%)、限氧指数低(21%)且燃烧时放出有害气体量高,所以该实施例的配方不在本发明范围内。

### 实施例 3

采用下列组成(所有的重量均以百分率计且不包含稳定剂、脱模剂、炭黑或硫化剂)制备填充高弹体共混物。

组 成	重量 %
(a) 平均粒径为 0.8 mm 且 BET 表面积为 4 m <sup>2</sup> / g 的氢氧化铝 (ATH)	52.9
(b) 含 20% 二氧化硅 且具有 6.40 % 伸长率以及门尼粘度 (212° F) 为 30 ML (H-4) 的 乙烯-丙烯酸甲酯 高弹体	33.5
(c) 具有比重为 1.18、硬度为 40 D 和伸长率为 170 % 的嵌段共 聚酯高弹体	13.6
总量	100.0

在一台实验室 Banbury 混合机中制备共混物, 共混物还含 2.63 % 重量的炭黑、0.58 % 重量的乙烯基硅烷、0.39 % 重量的稳定剂体系和 1.74 % 重量的氰尿酸三烯丙酯。稳定剂体系由 1 份 Irganox 1010、1 份 Tinuvin 327 和 4 份 DLTDP 组成。然后将该共混物压制成窄条并挤出成胶带, 接着用 15 毫拉德



剂量的离子辐照。获得下列结果。

### 试验

抗张强度: 1904 psi (13.13 MPa)  
 断裂伸长率: 200 %  
 抗撕裂强度: 47 lb/in (82.3 N/cm)  
 邵氏硬度: 89 A  
 限氧指数: 34 %  
 烟尘试验: 很少烟尘  
 卤素含量: 0.0067 %  
 烟尘产生试验: 燃烧37; 非燃烧154; 平均95.5

烟尘气体分析:	气体	燃烧	非燃烧
(ppm 值)			
	H C N	6.2	4.0
	N O x	37.0	0.0
	S O <sub>2</sub>	0.0	0.0
	H <sub>2</sub> S	0.7	0.0
	烃 类	46.0	11.7
	H C 1	2.7	3.3
	H B r	0.0	0.0
	H F	0.1	0.1
	有害气体总量	92.7	19.1
	C O	875.0	269.0

#### 实施例 4

在一台大的 Banbury 混合机中制备含下列组分的填充的高弹体共混物(所有的重量%都不包含碳黑、硫化剂、稳定剂或脱模剂)。

组 分	重量%
( a ) 与实施例 3 所用相同的氢氧化铝 ( A T H )	5 3 . 8 %
( b ) 与实施例 3 所用相同的 聚酯高 弹体	1 5 . 4 %
( c ) 与实施例 3 所用相同的 乙烯 - 丙 烯酸酯橡胶	3 0 . 8
总计	1 0 0 . 0

共混物还含 7 . 2 4 % 碳黑、0 . 2 7 % 乙烯基硅烷作脱模剂、0 . 4 7 % 实施例 3 所用的稳定剂体系和 0 . 1 5 % 由 R . T . Vanderbilt 公司生产的 V A R O X 过氧化物作硫化剂。

将热塑性共混物压制成窄条并挤出成胶带以用于试验。获得下列结果。

试验

可挤出性:

极好

抗张强度: 935 psi (6.4 MPa)  
 断裂伸长率: 310 %  
 抗撕裂强度: 53 lb/in (92.8 N/cm)  
 邵氏硬度: 78 A  
 限氧指数: 32 %  
 烟尘试验 无烟尘  
 卤素含量: 0.00786 %  
 可模塑性: 极好  
 烟尘产生试验: 燃烧 153; 非燃烧 152; 平均 152.5

烟尘气体分析:	气体	燃烧	非燃烧
(ppm 值)			
	H C N	1.0	1.2
	N O x	0.1	0.0
	S O <sub>2</sub>	0.0	0.0
	H <sub>2</sub> S	0.7	3.3
	烃 类	245.0	18.3
	H C l	3.8	2.5
	H B r	0.0	0.0
	H F	0.2	0.1
	有害气体总量	256.8	25.4
	CO	767.0	208.0

#### 实施例 5 和 6

按与实施例 4 相同的步骤, 使用下面所列的略微不同的比例制备

两种共混物。( a )、( b )和( c )的重量百分数总和为100%。  
其它添加剂也以该总量的重量百分数计。

#### 实施例 5

组 分	重量%
( a )与实施例3相同的A T H	50.26
( b )与实施例3相同的聚酯高 弹体	14.37
( c )与实施例3相同的丙烯酸酯 橡胶	35.37
总计	100.00%

该共混物还含2.69%炭黑、0.43%实施例所用的稳定剂  
体系和0.29%VAROX过氧化物硫化剂。

共混并测试后,获得下列结果:

抗张强度:	893psi (6.16MPa)
断裂伸长率:	290%
抗撕裂强度:	41.1 lb/in (72N/cm)
可挤出性:	极好
限氧指数	35%
烟尘试验:	无烟尘
卤素含量:	0.00752%

## 实施例 6

组 分	重量%
( a ) 与实施例 3 相同的 A T H	53.63
( b ) 与实施例 3 相同的聚酯高弹体	13.38
( c ) 与实施例 3 相同的丙烯酸酯橡胶	32.99
总计	100.00%

该共混物还含 2.59% 炭黑、0.57% 乙烯基硅烷脱模剂、0.40% 实施例 3 所用的稳定剂体系和 0.26% V A R O X 过氧化物硫化剂。

共混并测试后，获得下列结果：

抗张强度：	1062 psi ( 7.32 MPa )
断裂伸长率：	270%
抗撕裂强度：	28.8 lb/in ( 50.4 N/cm )
可挤压性：	极好
限氧指数：	-
烟尘试验：	无烟尘
卤素含量：	0.00697%
实施例 7	

按与实施例4相同的步骤,使用硬度为40D、比重为1.16和伸长率为560%的聚酯高弹体制备一种共混物。重量百分率与实施例5所述的相同。由填充的高弹体制得的热塑性共混物的性能如下:

抗张强度:	622 psi (4.29 MPa)
伸长率:	335%
抗撕裂强度:	42.6 lb/in (74.6 N/cm)
可挤出性:	极好
烟尘试验:	无烟尘
卤素含量:	0.00752%

#### 实施例8

除了用氧化镁代替实施例6中的ATH外,制备与实施例6相同的共混物。该共混物挤出时有些困难,其性能如下:

卤素含量:	0.00697%
抗张强度:	2055 psi (14.17 MPa)
伸长率:	120%
抗撕裂强度:	35.5 lb/in (62.17 N/cm)
限氧指数:	31%
邵氏硬度:	93A
烟尘试验:	无烟尘,低毒性

#### 实施例9

除了用乙烯-丙烯-己二烯三元共聚物高弹体代替乙烯-丙烯酸酯橡胶外,制备与实施例6相同的共混物。这种热塑性共混物具有下列性能。

热塑性可挤出性

极好

抗张强度	109.1 psi (7.52 MPa)
伸长率	130%
邵氏硬度	90A
抗撕裂强度	31 lb/in (54.29 N/cm)
烟尘试验	烟尘少, 毒性低
卤素含量	0.00697%

### 实施例 10

在一台实验室 Banbury 混合机中制备含下列组成的共混物。

组成	重量%
实施例 3 所用的乙烯-丙烯酸酯橡胶	30.8
实施例 3 所用的聚酯高弹体	15.4
实施例 3 所用的 ATH	51.6
滑石	2.2
总计	100.0%

该共混物还含 7.6% 碳黑、0.27% 乙烯基硅烷脱模剂、0.15% varox 硫化剂和 0.46% 实施例 4 所用的稳定剂体系。

试验时, 配制的填充的高弹体共混物象热塑性材料那样挤出, 具有下列性能:

卤素含量:	0.0076%
抗张强度:	1167 psi (8.05 MPa)
抗撕裂强度:	45 lb/in (78.81 N/cm)

断裂伸长率:	165%
邵氏硬度	79A
限氧指数	31%
烟尘试验	无烟尘
可挤出性	极好

### 实施例 11

除了用邵氏硬度为60D、抗张强度为6100psi、断裂伸长率为400%且比重为1.24的另一种聚酯代替实施例4所用的聚酯高弹体外，制备类似于实施例4的共混物。获得下列结果：

卤素含量	0.00786%
抗张强度	1129psi (7.78MPa)
断裂伸长率	190%
抗撕裂强度	361lb/in (63N/cm)
邵氏硬度	80A
限氧指数	32%
烟尘试验	无烟尘
可挤出性	极好

### 实施例 12

在一台实验室 Banbury 混合机中分两次进料制备类似于实施例4的共混物，用平均粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 、用丙烯酸酯橡胶处理过表面的 BET 表面面积为 $7\text{m}^2/\text{g}$ 的 ATH 代替实施例4所用的 ATH。另外，在聚酯高弹体加入到 Banbury 混合机之前，将其研磨成20目的粉末。填充的高弹体共混物具有下列性能：



卤素含量:	0.00786%
抗张强度:	1543 psi (10.64 MPa)
断裂伸长率:	205%
抗撕裂强度:	31 lb/in (54.29 N/cm)
邵氏硬度:	84 A
限氧指数	32%
烟尘试验	无烟尘
可挤出性	极好

### 实施例 13.

除了用比重为 1.12, 断裂伸长率为 1300% 的 212° F 的门尼粘度为 29 ML (1 + 4) 的乙烯-丙烯酸甲酯共聚物代替实例 4 用的丙烯酸酯橡胶外, 制备类似于实施例 4 的共混物。获得的结果具有以下性能:

抗张强度	1012 psi (6.98 MPa)
可挤出性	极好
伸长率	170%
卤素余量	0.00786%
邵氏硬度	84 A
抗撕裂强度	31 lb/in (54.29 N/cm)
烟尘试验	无烟尘
限氧指数	33%

### 实施例 14

按实施例3的步骤，制备具有下列组分的共混物：

组    分	重量%
实施例12所用的ATH	52.5%
实施例3所用的聚酯高弹体	15.8%
实施例3所用的丙烯酸酯高弹体	31.7%
总计	100.0%

该共混物还含7.44%碳黑、0.28%乙烯基硅烷脱模剂、0.31%硬脂酸加工助剂、0.15% Humko Products生产的Kemamine 990D脱模剂、2.22% Uniroyal生产的Nauguard 455抗氧剂、0.555% DLTDP助抗氧剂，0.155% R. T. Vanderbilt生产的VAROX粉末作硫化剂，所有百分率均以上面所列的总配方的重量为100%作基准。该共混物挤出成胶带或压模成镶板，具有以下性能：

抗张强度：	1389 psi (9.58 MPa)
伸长率：	200%
可挤出性	极好
可模塑性	极好
抗撕裂强度	40 lb/in (70.05N/cm)
邵氏硬度	84A
限氧指数	34%
烟尘试验	无烟尘

卤素含量 0.00%

### 实施例 15

除了用 50.3% 的 ATH 和 2.2% Emtall 500 滑石代替上例 52.5% 的 ATH 外 (ATH 都经过表面处理) 制备类似于实施例 14 的共混物。该共混物获得以下性能:

抗张强度	1397 psi (9.63 MPa)
断裂伸长率	245%
邵氏硬度	84 A
抗撕裂强度	43 lb/in (75.3 N/cm)
限氧指数	30%
可挤出性	极好
可模塑性	极好
烟尘试验	无烟尘
卤素含量	0.00%

### 实施例 16

使用一台直径为 2.5 英寸的挤出机和压缩比为 3:1 的多孔隔板式螺杆将实施例 4 制得的共混物挤出成 360 密耳 (9.14mm) 外径的导线。电缆管套的厚度为 40 密耳, 拉伸比为 1.93:1。熔融温度为 380°F (193°C)。

### 实施例 17

在温度为 400°F (204°C) 且压力为 30,000 psi (206.8 MPa) 的条件下, 采用压模法 (或称压制成型法) 将实施例 4、7 和 15 制得的共混物压制成 75 密耳 (1.9 mm) 厚的板材。该板材用作航空飞行器或船只的镶板。

### 实施例 18

用 0.5% 下列隔离剂撒在实施例 12 制得的共混物上, 这些隔离剂为 Engelhard 生产的 Emtal 1500、H. M. Royal 生产的 Ver tal 滑石、Cyprus 公司生产的 Mistron vapor FA 750 高密度聚乙烯粉末和 Calgon 生产的 Maglite D 氧化镁粉末。使用这些隔离剂后抗张强度分别增加到 1703、1683、1690、1677 和 1953 psi (11.74、11.60、11.65、11.56 或 13.47 MPa)

### 实施例 19

制备由 34.0% 实施例 4 所用的丙烯酸酯高弹体、16.0% 实施例 4 所用的聚酯高弹体和 50.0% Charguard 329 阻燃填料组成的共混物, 其重量百分比总和为 100%, 然后用 2% 重量的 Naugard 445 抗氧化剂、0.5% Irganox 1010、0.5% DLTDP 助抗氧剂、2.7% 碳黑和 0.14% VAROX 硫化剂使该共混物改性。测试时, 该共混物显示出极好的机械性能, 具有阻燃性且燃烧时产生的烟尘少。

### 实施例 20

在一台实验室 Banbury 混合机中制备共混物, 其中含 50% 实施例 4 所用的 ATH, 15% 的聚酰胺高弹体比重为 1.01、熔点为 173°C、在 325°C 和 1 kg 的 2 mm 方形压块下其熔融指数为 3 克/10 分钟, 伸长率为 380%), 和 35% 实施例 9 所用的乙烯-丙烯-二烯三元共聚物高弹体、该共混物还含 2% Naugard 445、0.5% Irganox 1010、0.5% DLTDP 和 0.14% VAROX 硫化剂。测试时, 该共混物显示出极好的机械

性能，具有阻燃性且燃烧时产生的烟尘少。

### 实施例 2 1

制备含 50% 实施例 4 所用的 A T H，15% 实施例 4 所用的聚酯高弹体，和 35% 的另一种聚酰胺弹性体(比重为 1.01、熔点为 148°C、在 235°C 和 1 kg 的 2 mm 方形压块的条件下熔融指数为 9 克/10 分钟，伸长率为 715%)。该共混物还含 2% Naugard 445、0.5% Irganox 1010 和 0.5% D L T D P。测试时，该共混物显示出极好的机械性能，具有阻燃性且燃烧时产生的烟尘少。